

**WATER SPLITTER SYSTEM FOR ELECTRIC DIALYSIS**

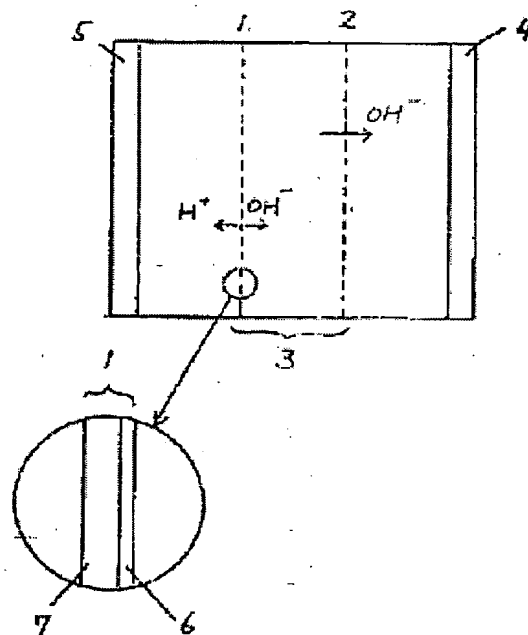
**Patent number:** JP4171027  
**Publication date:** 1992-06-18  
**Inventor:** MIYAKI YOSHIYUKI; KATAOKA TOSHIYA; NAKAMURA HIROAKI  
**Applicant:** TOSOH CORP  
**Classification:**  
- international: **B01D61/46; B01D61/42; (IPC1-7): B01D61/46**  
- european:  
**Application number:** JP19900293702 19901101  
**Priority number(s):** JP19900293702 19901101

Report a data error here

**Abstract of JP4171027**

**PURPOSE:** To decompose a salt which is a factory waste into an acid and a base stably and efficiently by composing a water splitter of a bipolar membrane and an anion-exchange membrane in this order from a cathode side, making the anode side of the bipolar membrane an anion-exchange layer in a specified thickness, and making the cathode side a cation-exchange layer.

**CONSTITUTION:** A water splitter 3 is composed by arranging a bipolar membrane 1 and an anion-exchange membrane 2 in this order from a cathode 5 side without touching the membranes each other and further the bipolar membrane 1 is composed of an anion-exchange layer 6 in the anode 4 side and a cation-exchange layer 7 in the cathode 5 side. In the case that an aqueous solution containing polymer cation is set in a chamber sandwiched by the bipolar membrane 1 and the anion-exchange membrane 2 of the water splitter 3, electric current efficiency of water splitting can be improved and thus it is preferable. Consequently, a salt generated as various kinds of factory wastes is decomposed into an acid and a base stably and efficiently.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-171027

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)6月18日

B 01 D 61/46

5 0 0

6953-4D

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑭ 発明の名称 電気透析法水スプリッタシステム

⑯ 特 願 平2-293702

⑰ 出 願 平2(1990)11月1日

⑱ 発 明 者 宮 木 義 行 神奈川県大和市下鶴間1786-1  
⑱ 発 明 者 片 岡 俊 哉 富山県富山市岩瀬古志町10番地  
⑱ 発 明 者 中 村 浩 明 神奈川県横浜市戸塚区戸塚町4501  
⑰ 出 願 人 東 ソ ー 株 式 会 社 山口県新南陽市開成町4560番地

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

電気透析法水スプリッタシステム

## 2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも1個の水スプリッタを使用して電気透析により塩溶液を水酸化物と酸に変換する電気透析法水スプリッタシステムにおいて、前記水スプリッタが陰極側からバイポーラ膜とアニオン交換膜の順に相互に接合することなく対置して構成され、上記バイポーラ膜の陽極側がアニオン交換層、陰極側がカチオン交換層からなることを特徴とする電気透析水スプリッタシステム。

(2) バイポーラ膜のアニオン交換層の厚さが1~200μmである請求項第1項に記載のシステム。

(3) バイポーラ膜とアニオン交換膜の間に高分子カチオンを含有する水溶液が介在している請求項第1項に記載のシステム。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、イオン交換膜とバイポーラ膜を用いた新規な電気透析法水スプリッタシステムに関する。

本発明のシステムは、各種工場廃棄物として生じる塩の酸と塩基への分解による再利用、各種酸廃液の回収、酸や塩基の製造等に有用である。

(従来技術)

アニオン交換膜とカチオン交換膜からなる複層膜、いわゆるバイポーラ膜に、アニオン交換膜側を陽極側、カチオン交換膜側を陰極側にして電流を流すと水が分裂して水素イオンと水酸イオンに分かれることは、Fretteが1956年に報告している。また、石橋らは、アニオン交換膜、バイポーラ膜、およびカチオン交換膜を組込んだ電槽を用いて中性塩を電気透析により酸とアルカリに分解できることを1958年に報告している。その後、このような塩の酸と塩基への分解法の中核をなす水スプリッタとしてのバイポーラ膜の製法および用途について数多くの提案がなされている。

例えば、特公昭60-31860号公報と特開

昭63-95235号公報には、ベンゼン環を含有する高分子膜の片面にスルホン化処理によりカチオン交換基を導入し、もう一方の面にアニオン交換基として四級アンモニウム基を導入する方法が開示されている。また、特公昭60-35936号公報には、ポリビニルベンジルクロライドとポリフッ化ビニリデンから成る膜に四級アンモニウム基を導入後微粒子のカチオン交換樹脂とポリフッ化ビニリデン溶液を塗布して作製されるバイポーラ膜が開示され、更に、特公昭59-47235号公報には、アニオン交換膜とカチオン交換膜の積層界面に塩化鉄などの無機化合物を介在させて接合させた膜が開示されている。更に、特開昭60-1234号公報には、機械的強度や耐薬品性を改善する目的で主鎖骨格がパーフルオロカーボン重合体とした弗素系バイポーラ膜が開示されている。

バイポーラ膜を用いた従来の水スプリッタシステムは例えば第3図に示すように、水スプリッタがバイポーラ膜1のみからなり、これにアニオン

すなわち本発明は少なくとも1個の水スプリッタを使用して電気透析により塩溶液を水酸化物と酸に変換する電気透析法水スプリッタシステムにおいて、前記水スプリッタが陰極側からバイポーラ膜とアニオン交換膜の順に相互に接合することなく対置して構成され、上記バイポーラ膜の陽極側がアニオン交換層、陰極側がカチオン交換層からなることを特徴とする電気透析水スプリッタシステムであり、該システムは高効率で安定に動作する。

#### (作用)

以下、本発明のシステムを詳細に説明する。本発明のシステムは少なくとも1個の水スプリッタを使用して電気透析により塩溶液を水酸化物と酸に変換するものであるが、本発明においては例えば第1図に示す水スプリッタが用いられる。第1図に示す水スプリッタ3は陰極5側からバイポーラ膜1とアニオン交換膜2の順に相互に接合することなく対置して構成されており、更にバイポーラ膜1は陽極4側がアニオン交換層6、陰極5側

交換層8、10とカチオン交換層9、11が追加されて構成されている。また、第3図に示すシステムにおいては、陰極室I、陽極室VII、塩供給室IIとVI、酸回収室III、塩基回収室Vが設けられており、バイポーラ膜1の内部で水が $\text{OH}^-$ と $\text{H}^+$ に分割され、それぞれ陽極室側と陰極室側に吐出されてくる。従って、バイポーラ膜1の内部に水の分割の速度に見合った量の水を供給する必要がある。しかしながら、水がバイポーラ膜1に浸透する速度は小さく、このため、従来の水スプリッタシステムは単位膜面積あたりの水分割の速度を大きくすることができないという欠点があった。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、上述した従来のバイポーラ膜を用いた水スプリッタシステムの問題点を改善し、高効率で安定に動作する水スプリッタシステムを提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を行なった結果、本発明を完成するに至った。

がカチオン交換層7からなっている。本発明において用いられる水スプリッタ3を構成するバイポーラ膜1とアニオン交換膜2との間隔は特に限定されないが、水スプリッタの電気抵抗を下げるために可及的に小さくすることが好ましく、0.2~50mmが好ましい。また、本発明において用いられる水スプリッタ3のバイポーラ膜1とアニオン交換膜2とで挟まれる室に、高分子カチオンを含有する水溶液を介在せしめることにより水分割の電流効率を向上せしめることができるので好ましい。このような高分子カチオンの例としては、ポリ(o, m, p-ビニルベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド)やポリ(ジアリルジメチルアンモニウムヒドロキシド)あるいはそれらの誘導体などが例示される。なおこれらの高分子カチオンの分子量は $10^3$ 未満の場合、高分子カチオンが、水スプリッタを構成する膜中に浸透してしまうおそれがあるので、 $10^3 \sim 10^7$ とすることが望ましく、更には $10^4$ 以上であることが好ましい。また、高分子カチオン水溶液のカチ

オン濃度は0.1~20 g/lであることが望ましく、更には1~15 g/lであることが好ましい。ところで、バイポーラ膜1は、片面がアニオン交換基を有するアニオン交換層6から、もう一つの片面がカチオン交換基を有するカチオン交換層7から構成され、このアニオン交換基としては例えば四級アンモニウム基などが、カチオン交換基としては例えばスルホン酸基などが用いられる。このようなバイポーラ膜として炭化水素系の重合体からなるものと主鎖がペルフルオロカーボン重合体からなるものがあり、後者の例として、特開昭60-1234号公報に開示されているバイポーラ膜などがある。本発明において用いられる水スプリッタ3を構成するバイポーラ膜1のアニオン交換層6の厚さは、1~200  $\mu\text{m}$ で且つ膜全体の厚さの1/1000から1/2であることが望ましく、更に2~100  $\mu\text{m}$ で且つ膜全体の厚さの1/500から1/4であることが好ましい。また、0.5 mol/lの食塩中での電気抵抗値が0.5から20  $\Omega \cdot \text{cm}$ 、塩化カリウム濃度が1 mol/lと0.1 mol/lの水

溶液を用いて測定した静的カチオン輸率が、0.5から0.96、更には各々の値が0.5から10  $\Omega \cdot \text{cm}$ 、0.6から0.92であるバイポーラ膜が本発明の水スプリッタ3を構成するバイポーラ膜1として好ましく用いられる。本発明において用いられる水スプリッタ3を構成するアニオン交換膜2は、 $\text{OH}^-$ の透過性が大きく、カチオンを透過しないものであれば特に限定はされないが、塩化カリウム濃度が1 mol/lと0.1 mol/lの水溶液を用いて測定した静的アニオン輸率が0.95から1.00であることが望ましい。このようなアニオン交換膜としてはクロルメチル化ポリスチレン-ジビニルベンゼン重合体に四級アンモニウム塩基を導入した膜、ビニルピリジン-ジビニルベンゼン重合体の四級化膜、アニオン交換基を持つモノマーがオレフィン系や弗素系の膜にグラフト重合された膜など(文献例、清水、西村編:「最新の膜処理技術とその応用」、フジ・テクノシステム、1984年)などが例示される。更にこれらの他にも特開昭59-12252

0号公報、特開昭60-4537号公報、特開昭60-84313号公報などに開示される、主鎖骨格がパーフルオロカーボン重合体でありペンダント鎖にアニオン交換基を有する弗素系アニオン交換膜は機械的強度と耐薬品性に優れているので特に好ましく使用される。

本発明のシステムにおいて、上述の水スプリッタ3の内部では、バイポーラ膜1の表面に近いところで水が $\text{OH}^-$ と $\text{H}^+$ に優先的に分割され、それぞれ、陽極室側と陰極室側に吐き出されてくる。従って、水の分割がバイポーラ膜1の内部で生じることがないので、水スプリッタ3に流す電流を大きくすることができ、このことにより $\text{OH}^-$ と $\text{H}^+$ の生成速度を大きくすることが可能となる。これら水スプリッタは、本発明のシステムにおいて例えば第2図に示す電気透析槽に組み込まれて用いられる。第2図に示す電気透析槽は水スプリッタ3にアニオン交換膜8、10とカチオン交換膜9、11を追加して、陰極室I、陽極室VI、塩供給室IIとVI、酸回収室III、塩基回収室Vを設け

ることにより構成されており、このような電気透析槽により、塩の分解により酸と塩基を生成することができる。更に、第2図のII~V室を1つの繰返し単位として、これを複数回繰返し重ねて構成された電気透析槽を用いてもよい。この電気透析槽に追加されるアニオン交換膜8、10としては上述した水スプリッタ3を構成するアニオン交換膜2と同様の膜などを例示することができる。また、カチオン交換膜9、11としては、塩化カリウム濃度が1 mol/lと0.1 mol/lの水溶液を用いて測定した静的カチオン輸率が0.95から1.00であるカチオン交換膜が好ましく用いられる。このようなカチオン交換膜としては、スチレン-ジビニルベンゼン系共重合体膜、スチレン-ブタジエン系共重合体膜あるいはスチレンなどのモノマーをオレフィン系膜や含弗素系膜にグラフト重合して得られた膜にスルホン酸基を導入して得られた膜などが例示される(文献例、清水、西村編:「最新の膜処理技術とその応用」、フジ・テクノシステム、1984年)。更にこれらの

他に、文献(化学工業、58巻、170-175ページ、1987年)に開示される、主鎖骨格がパーフルオロカーボン重合体でありペンダント鎖にカチオン交換基を有する弗素系カチオン交換膜が、耐アルカリ性と耐薬品性に優れているので好ましく使用される。

本発明において、上述した電気透析槽を用いて水酸化物と酸に変換される塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、各種リン酸塩等の無機塩、各種有機酸塩(酢酸ナトリウム、酢酸アンモニウム、ギ酸アンモニウム等)、各種スルホン化物(例えば、ベンゼンスルホンソーダ等)、各種リン酸化物、各種アミノ酸、第1級、第2級、第3級、第4級アンモニウム基を持つ有機化合物、窒素原子を含む複素環式化合物の塩類(例えば、塩化メチルピリジニウム等)などが例示される。なおこれらの塩は、水に溶解するものであればよいが、分子量2000を超えるものはイオン交換膜を透過し難いので、分子量は2000以下であ

リウム水溶液に対するアニオン輸率が0.87、0.5mol/l中での電気抵抗が6.5Ω・cmである膜を用いた。またカチオン交換膜9、11としてはパーフルオロカーボン系のカチオン交換膜(ナフィオン324 デュポン社製商品)を用い、アニオン交換膜2、8、10としては弗素系アニオン交換膜(IE-SF17 東ソー株式会社製商品、膜厚230μm、イオン交換容量0.9meq/g、KCl水溶液に対するアニオン輸率が0.97)を用いた。更に、水スプリッタ内のIV室には8g/dlのポリ(ジアリルジメチルアンモニウムヒドロキシド)(分子量10<sup>5</sup>)を満たし、陽極4は導電性金属酸化物被覆チタン、陰極5はステンレスとした。また各々のイオン交換膜とバイポーラ膜の有効膜面積は10cm<sup>2</sup>であり、電極-膜間および膜間距離はいずれも10mmとした。

分解は、はじめに陽極液、陰極液、Ⅲ室液、およびⅤ室液をいずれも0.2Mの硫酸ナトリウム水溶液とし、分解中には供給液として、Ⅱ室とⅥ室に1Mの硫酸ナトリウム溶液を流した。また、

ることが望ましい。またこれらの塩の溶液は酸・塩基への変換の際に第2図に示す電気透析槽の塩供給室ⅡとⅥに供給される。更に、これら電気透析槽に流す電流の大きさは、電気透析槽中の各室に含まれる塩の種類と濃度によって適宜決定し得るが、一般に塩の濃度が低いほど電流密度は小さく調整され、通常0.1~50A/dm<sup>2</sup>、特に望ましくは、1~30A/dm<sup>2</sup>とすることが好ましい。

#### (実施例)

以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 実施例 1~2

第2図に示した電気透析槽を用いて、硫酸ナトリウムの酸・塩基への変換を行なった。ここで、バイポーラ膜1として、主鎖がパーフルオロカーボン重合体からなり、膜厚が230μmでアニオン交換層6の厚さが30μmであり、またカチオン交換基がスルホン酸基であり、アニオン交換基が四級アンモニウム基であり、更にイオン交換容量が0.9meq/g、1mol/lと0.1mol/lの塩化カ

各々の室の液は、ポンプで40ml/分の速度で循環した。

実施例1において電気透析槽には2.0A/dm<sup>2</sup>の電流を流し、実施例2において電気透析槽には4.5A/dm<sup>2</sup>の電流を流した。

表1に上記の分解の結果を示すが、上記の方法により効率良く酸と塩基が生成された。なお、通電の間の電気透析槽の陽極と陰極間の電圧は6~8Vと安定であった。

表 1

実施例	通電時間(分)	通電量(F)	Ⅲ室における		Ⅴ室における	
			酸生成量(eq)	電流効率(%)	塩基生成量(eq)	電流効率(%)
1	850	0.134	0.111	83	0.112	84
2	900	0.308	0.201	80	0.196	78

#### 比較例 1

バイポーラ膜1として実施例1において用いた

バイポーラ膜を組み込んだ第3図に示した電気透析槽を用いて硫酸ナトリウムを酸・塩基に変換した。なお、他は実施例1と同様の条件で分解を行った。その結果、最初の数分間は実施例1と同程度の電圧で電流が流れ、酸と塩基が生成したが、その後急激にバイポーラ膜の電気抵抗が上昇し、酸と塩基の生成が停止した。

(発明の効果)

以上述べたように、本発明の電気透析法水スプリッタシステムにより、塩から酸と塩基の製造や工場廃棄物として生じる塩の酸と塩基への分解を高効率で安定に行うことが可能になる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明において用いられる水スプリッタの構成を示す図である。第2図は本発明において用いられる電気透析槽の一実施態様を示す図である。第3図は従来の水スプリッタシステムにおいて用いられる電気透析槽の例を示す図である。

図中、

1…バイポーラ膜

8、10…アニオン交換膜

3…水スプリッタ

4…陽極

5…陰極

6…バイポーラ膜のアニオン交換層

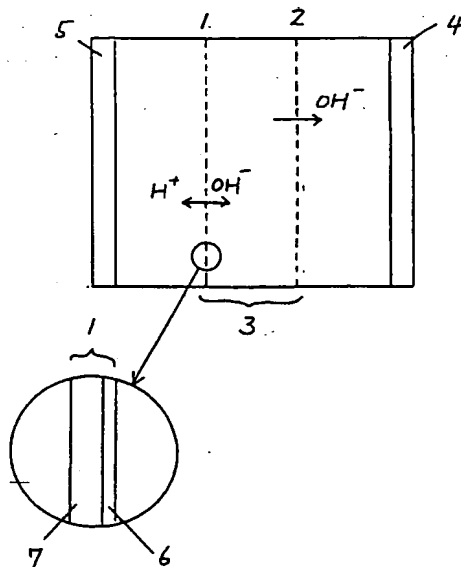
7…バイポーラ膜のカチオン交換層

2、9、11…カチオン交換膜

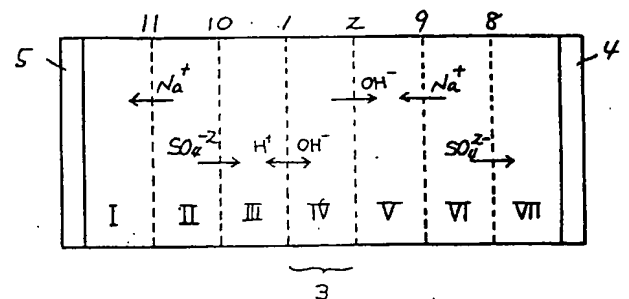
を各々示す。

特許出願人 東ソー株式会社

第1図



第2図



第3図

